

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-117854
 (43)Date of publication of application : 19.04.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/60
 C08F 8/00
 C08F 12/14
 C08F 20/10
 C08F 38/00
 C08G 75/02
 H01M 4/02
 H01M 4/04
 H01M 4/62
 H01M 10/40

(21)Application number : 2000-308520

(22)Date of filing : 06.10.2000

(71)Applicant : NEC CORP

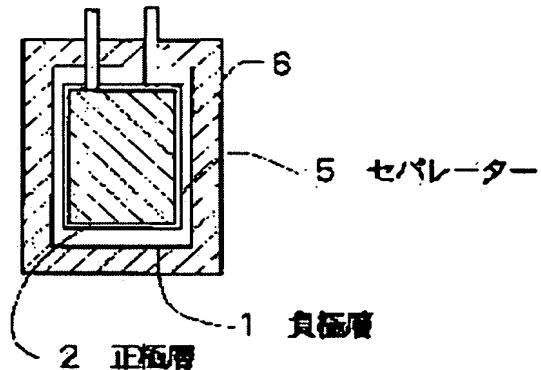
(72)Inventor : SATO MASAHIRO
 NAKAHARA KENTARO
 MORIOKA YUKIKO
 SAKAUCHI YUTAKA
 IWASA SHIGEYUKI

(54) SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new secondary battery which has high energy density, large capacity, and excellent stability.

SOLUTION: In the secondary battery using oxidation-reduction reaction of the active material in the charging/discharging process, the secondary battery containing the organic compound which is processed by ozone, is manufactured by the manufacturing method including a process in which the organic compound is made into an active material by the ozone processing, as the active material for both or either a positive electrode or a negative electrode. Thus, the secondary battery, which can perform charging/discharging of electricity with high energy density, and has excellent stability and safety with large capacity, and its simple manufacture, can be attained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-117854

(P 2 0 0 2 - 1 1 7 8 5 4 A)

(43)公開日 平成14年4月19日(2002.4.19)

(51)Int.CI.

識別記号

F I

マークコード (参考)

H01M 4/60

H01M 4/60

4J030

C08F 8/00

C08F 8/00

4J100

12/14

12/14

5H029

20/10

20/10

5H050

38/00

38/00

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全11頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2000-308520(P 2000-308520)

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(22)出願日 平成12年10月6日(2000.10.6)

(72)発明者 佐藤 正春

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 中原 謙太郎

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74)代理人 100086759

弁理士 渡辺 喜平

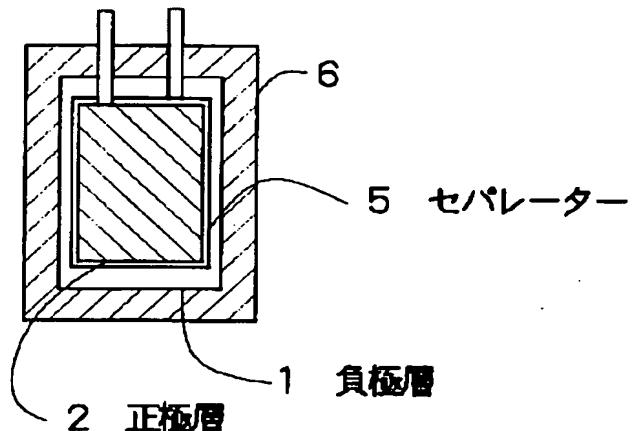
最終頁に続く

(54)【発明の名称】二次電池およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】エネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた新規な二次電池を提供する。

【解決手段】活物質の酸化還元反応を充放電過程に利用する二次電池において、正極および負極あるいはいずれか一方の電極の活物質として、オゾン処理した有機化合物を含有する二次電池を、オゾン処理による有機化合物の活物質化工程を含む製造方法で製造することにより、充放電を高エネルギー密度で行うことが可能で、大容量で安定性、安全性に優れた二次電池、およびその簡便なる製造が可能となる。

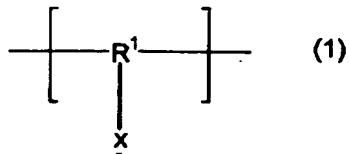


【特許請求の範囲】

【請求項1】 活物質の酸化還元反応を充放電過程に利用する二次電池において、正極および負極あるいはいずれか一方の電極の活物質として、オゾン処理した有機化合物を含有することを特徴とする二次電池。

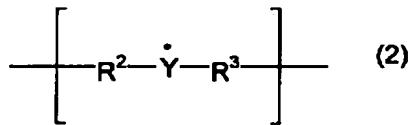
【請求項2】 前記オゾン処理した有機化合物が、下記一般式(1)および一般式(2)あるいはいずれか一方の一般式で表される構造単位を含む高分子ラジカル化合物であることを特徴とする請求項1に記載の二次電池。

【化1】



[一般式(1)中、置換基R¹は、置換もしくは非置換のアルキレン基、アルケニレン基、またはアリーレン基であり、Xはオキシラジカル基、ニトロキシルラジカル基、硫黄ラジカル基、ヒドラジルラジカル基、炭素ラジカル基、またはホウ素ラジカル基である。]

【化2】



[一般式(2)中、R²およびR³は相互に独立であり、置換もしくは非置換のアルキレン基、アルケニレン基、またはアリーレン基であり、Yはニトロキシルラジカル基、硫黄ラジカル基、ヒドラジルラジカル基、または炭素ラジカル基である。]

【請求項3】 前記オゾン処理した有機化合物が、芳香族化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載の二次電池。

【請求項4】 前記オゾン処理した有機化合物の電子スピニ共鳴スペクトルにおけるスピントン濃度が10⁻²スピントン/g以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の二次電池。

【請求項5】 前記二次電池がリチウムイオン二次電池であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の二次電池。

【請求項6】 活物質の酸化還元反応を充放電過程に利用する二次電池の製造方法において、
オゾン処理による有機化合物の活物質化工程と、
電極の形成工程と、
エージング工程と、
を含むことを特徴とする二次電池の製造方法。

【請求項7】 前記電極の形成工程が、
前記有機化合物にバインダーおよび溶剤を混合して塗料を作製する工程と、

前記塗料を集電体に塗布して集電体上に有機化合物層を形成する工程と、

を含むことを特徴とする請求項6に記載の二次電池の製造方法。

【請求項8】 前記活物質化工程を、前記塗料を作製する工程の前に行うことと特徴とする請求項6に記載の二次電池の製造方法。

【請求項9】 前記活物質化工程を、前記有機化合物層を形成する工程の後で行うことと特徴とする請求項6に記載の二次電池の製造方法。

【請求項10】 前記オゾン処理を、オゾンガス雰囲気下または酸素雰囲気下で紫外線を照射することにより行うことを特徴とする請求項6に記載の二次電池の製造方法。

【請求項11】 前記紫外線を、低圧水銀ランプまたはエキシマUVランプを用いて照射することと特徴とする請求項10に記載の二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、活物質の酸化還元反応を充放電過程に利用する二次電池、およびその製造方法に関する。より詳細には、活物質の酸化還元反応を充放電過程に利用する二次電池であって、主な活物質としてオゾン処理した有機化合物を含むとともに、エネルギー密度が大きく、安定性および安全性に優れた二次電池、およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ノート型パソコン、携帯電話などの急速な市場拡大に伴い、これらに用いられるエネルギー密度が大きな小型大容量電池への要求が高まっている。そして、この要求に応えるために、リチウムイオン等のアルカリ金属イオンを荷電担体としてその電荷授受に伴う電気化学反応を利用した二次電池が開発されている。中でも、リチウムイオン二次電池は安定性に優れたエネルギー密度の大きな大容量電池として種々の電子機器に利用されている。このようなリチウムイオン二次電池では、例えば、活物質として正極にリチウム含有遷移金属酸化物、負極に炭素が用いられており、これらの活物質に対するリチウムイオンの挿入反応および脱離反応を利用して充放電を行っている。

【0003】 しかしながら、このリチウムイオン二次電池は、正極の活物質として比重の大きい遷移金属酸化物を用いているため、単位質量当たりの電池容量が充分ではないという問題があった。

【0004】 そこで、より軽量の電極材料を用いて大容量電池を開発しようとする試みが検討してきた。例えば、米国特許第4,833,048号公報、および特許第2715778号公報には、ジスルフィド結合を有する有機化合物を正極の活物質に用いた電池が開示されている。これはジスルフィド結合の生成および解離に基づく有機化合物の電

気化学的な酸化還元反応を電池の原理として利用したものである。しかしながら、この電池は硫黄や炭素といった比重の小さい元素を主成分とする有機化合物を電極材料として用いているので、高エネルギー密度の大容量電池を構成するという点においては一定の効果が得られるものの、解離したジスルフィド結合の再結合効率が小さく、充電状態または放電状態における安定性が不充分であるという問題があった。

【0005】また、同じく有機化合物を活物質に利用した電池として、導電性高分子を電極材料に用いた電池が提案されている。これは導電性高分子に対する電解質イオンのドープ反応および脱ドープ反応を原理とした電池である。なお、ここで述べるドープ反応とは、導電性高分子の電気化学的な酸化反応または還元反応によって生じる荷電ソリトンやポーラロン等のエキシトンを対イオンによって安定化させる反応と定義され、一方、脱ドープ反応とは、ドープ反応の逆反応、すなわち、対イオンによって安定化されたエキシトンを電気化学的に酸化または還元する反応と定義される。

【0006】米国特許第4,442,187号公報には、このような導電性高分子を正極または負極の活物質とする電池が開示されている。この電池は、炭素や窒素といった比重の小さい元素のみからなる有機化合物を電極材料に用いているため、大容量の電池として開発が期待されていた。しかしながら、導電性高分子には、電気化学的な酸化還元反応によって生じるエキシトンがπ電子共役系の広い範囲に亘って非局在化し、それらが相互作用するという性質があり、発生するエキシトンの濃度にも限界が生じるため、電池の容量が制限されるという問題があった。したがって、このような導電性高分子を電極材料とする電池では、電池の軽量化という点では一定の効果が得られるものの、電池の大容量化という点においては、依然として不充分であった。

【0007】一方、各種材料の表面処理方法の一つとして、オゾン処理技術が開発されている。この技術は、一般にオゾンガスとの接触や酸素雰囲気下での紫外線照射によって基材表面の濡れ性や接着性を改善しようとするものであり、様々な分野で工業的に実施されている。

【0008】二次電池の分野でも、このようなオゾン処理を用いることによって電池の繰り返し寿命や安定性を改善しようとする試みが行われている。例えば、特開平11-16572号公報および特開平11-176439号公報には、ニッケル化合物とリチウム化合物とをオゾン雰囲気下で熱分解や焼成することによって、リチウム欠損のない大容量の正極材料を製造する方法が開示されている。

【0009】また、特開平11-25970号公報には、オゾン処理したマンガン酸化物を正極材料とする、サイクルに伴う容量劣化の少ない二次電池が開示されている。さらに、特開平11-389852号公報には、紫外線処理したセパレーターを用いることにより、エージング工程の短縮可

能な電池が開示されている。しかしながら、これらのオゾン処理では、電池の安定性等を改善するという点では一定の効果が得られるものの、電池の大容量化という点では十分な効果が得られなかった。

【0010】以上述べたように、大容量の電池を実現するために、様々な種類の電池が提案されているが、エネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた電池、およびそのような電池を簡便に製造する方法については、未だ確立されていない。

10 【0011】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、正極の活物質として遷移金属酸化物を用いるリチウムイオン電池では、元素の比重が大きいため、現状を上回る大容量電池の製造が原理的に困難であった。また、電極や活物質をオゾン処理する方法も行われているが、電池の大容量化という観点からは十分な効果が得られなかった。そこで、本発明者らは、鋭意検討した結果、電気化学的に不活性であり、これまでに電極活物質として利用することができなかつた有機化合物が、オゾン処理されること

20 により、電気化学的な酸化還元反応を行うことが可能となり、電池の活物質として利用できることを見出した。したがって、本発明は、このような特定の有機化合物を電極の活物質として用いることにより、エネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた二次電池、およびそのような二次電池が簡便かつ、効率的に得られる製造方法を提供することを目的としている。

【0012】

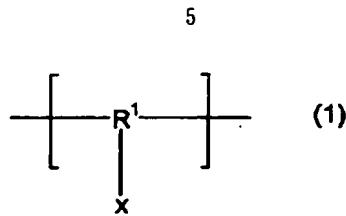
【課題を解決するための手段】前記目的を達成するため、本発明によれば、活物質の酸化還元反応を充放電過程に利用する二次電池において、正極および負極あるいはいずれか一方の電極の活物質として、オゾン処理した有機化合物を含有する二次電池が提供される。このように構成することにより、強酸化性ガスであるオゾンにより処理した有機化合物を容易に活物質として用いることができるとともに、エネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた二次電池を容易に得ることができる。

【0013】なお、一般に、オゾンは強い酸化力を有するガスであり、有機化合物との反応性にも優れているため、プラスチックの濡れ性向上や帯電防止等を目的とした表面処理の方法として古くから利用されている。また、これまでの研究によれば、例えば、プラスチック等をオゾン処理することによって、その表面上に極性官能基である水酸基（-OH基）、カルボニル基（-C(=O)-基）、およびカルボキシル基（-COOH基）等の官能基が形成されることが判明している。

【0014】また、本発明を構成するにあたり、オゾン処理した有機化合物が、下記一般式（1）および一般式（2）あるいはいずれか一方の一般式で表される構造単位を含む高分子ラジカル化合物であることが好ましい。

50 【0015】

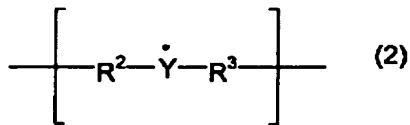
【化3】



【0016】 [一般式(1)中、置換基R¹は、置換もしくは非置換のアルキレン基、アルケニレン基、またはアリーレン基であり、Xはオキシラジカル基、ニトロキシルラジカル基、硫黄ラジカル基、ヒドラジルラジカル基、炭素ラジカル基、またはホウ素ラジカル基である。]

【0017】

【化4】



【0018】 [一般式(2)中、R²およびR³は相互に独立であり、置換もしくは非置換のアルキレン基、アルケニレン基、またはアリーレン基であり、Yはニトロキシルラジカル基、硫黄ラジカル基、ヒドラジルラジカル基、または炭素ラジカル基である。]

【0019】 このように構成することにより、高分子ラジカル化合物中のラジカル部位でのみ酸化還元反応が進行するため、サイクル特性が活物質の拡散に依存しない安定性に優れた二次電池を容易に得ることができる。またこのような構造単位を有する高分子ラジカル化合物では、反応する不対電子がラジカル原子に局在化して存在する結果、反応部位の濃度を増大させることができるために、高エネルギー密度、かつ大容量の二次電池を得ることができる。

【0020】 なお、一般に、ラジカルは不対電子を有する反応性に富んだ化学種であり、周囲の物質との相互作用によって、ある程度の寿命をもって消失するものが多いが、共鳴効果や立体障害、溶媒和の状態によっては安定ラジカル種となるものもある。また、有機化合物表面に生成したラジカルは内部に拡散することも考えられる。

【0021】 また、本発明の二次電池を構成するにあたり、オゾン処理した有機化合物が芳香族化合物であることが好ましい。このように構成することにより、有機化合物を質量の小さい炭素、水素、および酸素等の元素のみから構成することができるため、単位質量当たりのエネルギー密度が大きな二次電池を容易に得ることができる。

【0022】 また、本発明の二次電池を構成するにあたり、オゾン処理した有機化合物の電子スピン共鳴（以下、ESRと略記する。）スペクトルにおけるスピン濃

度が10² スピン/g以上であることが好ましい。このように構成することにより、エネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた二次電池を容易に得ることができる。なお、上記の安定ラジカル種は、一般的に ESR スペクトルにおけるスピン濃度が長時間にわたって 10^{1.9} ~ 10^{2.3} スpin/g の範囲内にあることが知られている。

【0023】 また、本発明の二次電池を構成するにあたり、かかる二次電池がリチウムイオン二次電池であることが好ましい。このように構成することにより、安定性に優れた大容量の二次電池を得ることができる。

【0024】 なお、本発明では、オゾン処理した有機化合物を電極の活物質として用いるが、上述のとおり、ニッケル化合物や炭素材料等の活物質にオゾン処理を行うことによってその濡れ性等を改善しようとする試みは従来技術として既に行われている。したがって、例えば、活物質層を構成するバインダー等に有機化合物を用いた場合には、結果としてオゾン処理した有機化合物が生成する可能性も考えられるが、従来の電池の電極層に含まれる有機化合物は少なく、数wt.%程度に過ぎない。

すなわち、そのような有機化合物にオゾン処理を行った場合であっても、得られる電池の容量やエネルギー密度はほとんど変化せず、本発明のような特有の効果は得られないと考えられる。

【0025】 一方、本発明の二次電池は、オゾン処理した有機化合物を主な活物質としているので、エネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた二次電池を容易に得ることができる。また、本発明において活物質層全体に対するオゾン処理した有機化合物の量は、この材料が主な活物質となり得る量であれば特に限定されないが、一般には、大容量化や高エネルギー密度化が顕著となる 10wt.%以上で行われる。

【0026】 また、本発明の別の態様は、活物質の酸化還元反応を充放電過程に利用する二次電池の製造方法であって、オゾン処理による有機化合物の活物質化工程と、電極の形成工程と、エージング工程とを含むことを特徴としている。このようにすることにより、エネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた二次電池を容易に製造することができる。

【0027】 また、本発明の二次電池の製造方法を実施するにあたり、上記電極の形成工程に、有機化合物にバインダーおよび溶剤を混合して塗料を作製する工程と、上記塗料を集電体に塗布して集電体上に有機化合物層を形成する工程と、を含むことが好ましい。このようにすることにより、エネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた二次電池を容易に製造することができる。

【0028】 また、本発明の二次電池の製造方法を実施するにあたり、上記活物質化工程を上記塗料を作成する工程の前工程または上記有機化合物層を形成する工程の後工程として行うことが好ましい。このようにすること

により、エネルギー密度が高く、大容量で安定性に優れた二次電池を容易に製造することができる。

【0029】また、本発明の二次電池の製造方法を実施するにあたり、オゾン処理を、オゾンガス雰囲気下または酸素雰囲気下で紫外線を照射することが好ましい。このようにすることにより、有機化合物のオゾン処理を効率的に行うことができる。

【0030】また、本発明の二次電池の製造方法を実施するにあたり、上記紫外線を、低圧水銀ランプまたはエキシマUVランプを用いて照射することが好ましい。このようにすることにより、紫外線処理が確実に行われるとともに、有機化合物のオゾン処理を効率的に行うことができる。

【0031】

【発明の実施の形態】 【二次電池】 本発明の二次電池の実施形態は、例えば、図1に示すように、負極層1と正極層2とを、電解質を含んだセパレーター5を介して重ね合わせた構成を有している。本発明では、負極層1または正極層2に用いられる活物質が、オゾン処理した有機化合物である。また、図2に積層型電池の断面図を示すが、その構造は負極集電体3、負極層1、電解質を含んだセパレーター5、正極層2、および正極集電体4を順に重ね合わせた構造を有している。本発明では正極

層、および負極層の積層方法は特に限定されず、多層積層したものや集電体の両面に積層したものを組み合わせたもの、巻回したもの等が利用できる。

【0032】 (1) 活物質

①材料1

本発明では、オゾン処理を行う材料として有機化合物が用いられるが、これは有機化合物をオゾン処理することによって、有機化合物の表面上にラジカルを生成させ、そのラジカルを利用することにより電気化学的な酸化還

10 元反応が可能な活物質として使用することができるためである。したがって、オゾン処理を行う有機化合物の種類は特に制限されるものではないが、オゾン処理後の電気化学的な酸化還元反応が電池の充放電過程に利用できる有機化合物であることが好ましい。

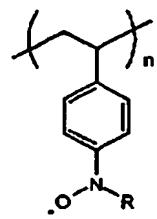
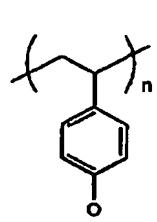
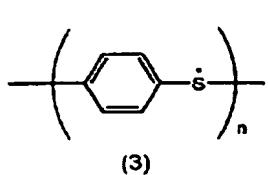
【0033】また、オゾン処理した有機化合物は、電極活物質層を形成する場合の加工性に優れることから、一般式(1)および一般式(2)あるいはいずれか一方の一般式で表される構造単位を含む高分子ラジカル化合物であることが好ましい。このような高分子ラジカル化合物

20 としては、下記一般式(3)～(11)で表される化合物を挙げることができる。

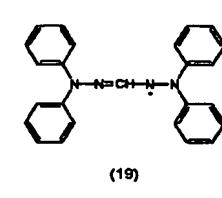
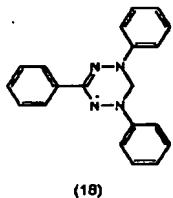
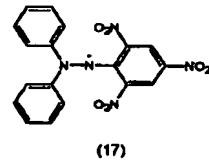
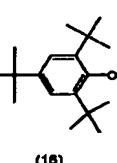
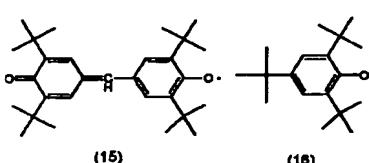
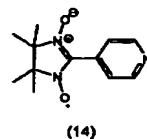
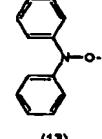
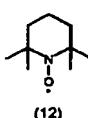
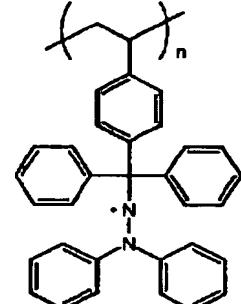
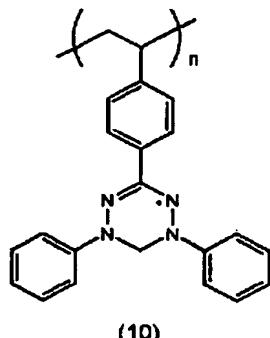
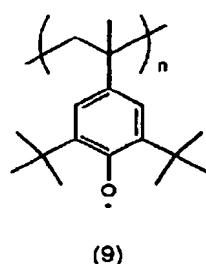
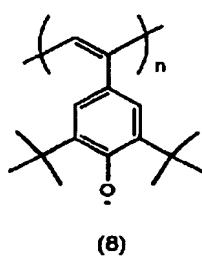
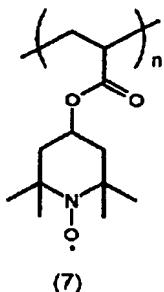
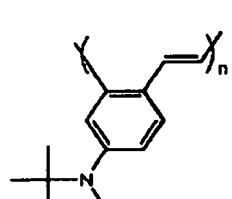
【0034】

【化5】

9



10



【0035】また、オゾン処理した有機化合物として
は、上記の高分子ラジカル化合物以外にも下記式(1)
～(19)で表されるような低分子ラジカル化合物
や、オゾン処理後の容量発現の点から不飽和ラジカル化
合物であることが好ましい。なお、これらのラジカル化
合物は、一種単独または二種以上を混合して用いること
ができる。

【0036】

【化6】

30

【0037】本発明において有機化合物とは、少数の例
外を除くすべての炭素化合物の総称である。ただし、グ
ラファイト、ダイヤモンド、およびフラーレン等に代表
される炭素原子のみから発達した結晶や、ソフトカーボ

ンやハードカーボン等に代表される炭素原子のみで構成される結晶が集合した多結晶体では、オゾン処理により得られる効果は小さい。この理由は、これらの化合物では、オゾン処理によってその表面上にラジカルが形成されるものの、その後のバルク内部へのラジカルの拡散が抑制される結果、その効果が固体の表面上にのみ限定されてしまうためと考えられる。一方、上記の化合物以外の一般的な有機化合物では、分子性結晶も含め、表面で生成したラジカルはバルク内部に容易に拡散することができる、活物質として有効に利用することができる。

【0038】②材料2

本発明では、上述のとおり、オゾン処理した有機化合物を正極および負極あるいはいずれか一方の電極の活物質として使用することができるが、エネルギー密度の観点から、特に正極の活物質としてオゾン処理した有機化合物を用いることが好ましい。

【0039】なお、これらの有機化合物を正極および陰極のどちらか一方の電極の活物質として用いる場合には、以下に挙げる材料を他の電極の活物質として用いることができる。すなわち、負極層の活物質としてオゾン処理した有機化合物を用いる場合には、正極層の活物質として金属酸化物粒子、ジスルフィド化合物、および導電性高分子等が用いられる。ここで、金属酸化物としては、例えば、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 2$) 等のマンガン酸リチウムもしくはスピネル構造を有するマンガン酸リチウム、 MnO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、または $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 < x < 2$) 等が、ジスルフィド化合物としては、ジチオグリコール、2, 5-ジメルカブト-1, 3, 4-チアジアゾール、S-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール等が、また、導電性高分子としては、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリアニリン、ポリビロール等がそれぞれ挙げられる。本発明ではこれらの正極層材料を一種単独または二種以上を組み合わせて使用することができる。

【0040】一方、正極層の活物質としてオゾン処理した有機化合物を用いる場合には、負極層の活物質として、グラファイト、非晶質カーボン、リチウム金属、リチウム合金、リチウムイオン吸蔵炭素、および導電性高分子等の一種単独または二種以上の組み合わせが用いられる。これらの形状としては特に限定されず、例えば、リチウム金属では薄膜状のもの以外に、バルク状のもの、粉末を固めたもの、繊維状のもの、フレーク状のもの等を使用することができる。さらに、従来公知の活物質とオゾン処理して得られた有機化合物とを混合して複合活物質として用いてよい。

【0041】(2) 補助導電材およびイオン伝導補助材
本発明では、オゾン処理した有機化合物を含む電極層を形成する際に、インピーダンスを低下させる目的で、補助導電材やイオン伝導補助材を混合させることもできる。これらの材料としては、補助導電材として、グラフ

タイト、カーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素質微粒子、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリアセン等の導電性高分子が挙げられ、イオン伝導補助材として、高分子ゲル電解質、高分子固体電解質等がそれぞれ挙げられる。

【0042】(3) 結着剤

本発明では、各構成材料間の結びつきを強めるために、結着剤を用いることもできる。このような結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフロライドヘ

キサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライド-テトラフルオロエチレン共重合体、スチレン・ブタジエン共重合ゴム、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、各種ポリウレタン等の樹脂バインダーが挙げられる。

【0043】(4) 触媒

本発明では、電極反応をより潤滑に行うために、酸化還元反応を促進させる触媒を用いることもできる。このような触媒としては、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリアセン等の導電性高分子、

20 ピリジン誘導体、ピロリドン誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、アクリジン誘導体等の塩基性化合物、および金属イオン錯体等が挙げられる。

【0044】(5) 集電体

本発明では、負極集電体3、正極集電体4として、ニッケル、アルミニウム、銅、金、銀、アルミニウム合金、およびステンレス等の金属箔、金属平板、メッシュ状電極、および炭素電極等を用いることができる。また、このような集電体に触媒効果を持たせたり、活物質と集電

30 体とを化学結合させたりしてもよい。一方、上記の正極、および負極が接触しないように多孔質フィルムからなるセパレーターや不織布を用いることも好ましい。

【0045】(6) 電解質

本発明において電解質5は、負極層1と正極層2の両極間の荷電担体輸送を行うものであり、一般には室温で $10^{-5} \sim 10^{-1}$ S/cmのイオン伝導性を有している。本発明では、電解質として、例えば、電解質塩を溶剤に溶解した電解液を利用することができる。このような電解質塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}$ 等の従来公知の材料を用いることができる。また、電解質塩の溶剤としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-アブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒を用いることができる。

なお、本発明では、これらの溶剤を一種単独または二種

以上の混合溶剤として用いることもできる。

【0046】さらに、本発明では、電解質として固体電解質を用いることもできる。このような固体電解質に用いられる高分子化合物としては、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-モノフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン三元共重合体等のフッ化ビニリデン系重合体や、アクリロニトリル-メチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-メチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-エチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-エチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-メタクリル酸共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸共重合体、アクリロニトリル-ビニルアセテート共重合体等のアクリルニトリル系重合体、さらにポリエチレンオキサイド、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体、これらのアクリレート体やメタクリレート体の重合体などが挙げられる。なお、固体電解質は、これらの高分子化合物に電解液を含ませてゲル状にしたもの用いても、高分子化合物のみでそのまま用いてもよい。

【0047】(7) 形状

また、二次電池の形状についても、活物質がオゾン処理した有機化合物である限り特に限定されず、円筒型電池、コイン型電池、角型電池、フィルム型電池、ボタン型電池等の形状に適用することができる。

【0048】【製造方法】本発明の製造方法の実施形態は、活物質の酸化還元反応を充放電過程に利用する二次電池の製造方法であり、オゾン処理による有機化合物の活物質化工程と、電極の形成工程と、エージング工程とを含む。

【0049】本発明において、オゾン処理とは、オゾンガスを利用して有機化合物を処理する方法である。このような方法としては、例えば、オゾンガスを含む雰囲気中に有機化合物を保持する方法や、酸素雰囲気下で紫外線を照射し、酸素原子からオゾンガスを生成させて有機化合物を処理する方法等が挙げられる。なお、一般に、酸素分子に紫外線を照射すると、酸素分子は 185 nm の光を吸収してオゾンを生成し、また、このオゾンは 54 nm の光で活性酸素を生成することが知られている。

【0050】本発明では水素放電管やキセノンランプ、低圧水銀ランプ、エキシマUVランプ等の紫外線ランプを用いて紫外線を発生させることができるが、オゾン処理の効率に優れることから、特に低圧水銀ランプ、およびエキシマUVランプを使用することが好ましい。このうち、低圧水銀ランプとしては、例えば、セン特殊光源

(株) 製SUV110Dのような直管型ランプ等が用いられる。また、エキシマUVランプとしては、コヒーレントなエキシマレーザーやインコヒーレントな誘電体パリア放電エキシマランプ等が用いられる。このようなエキシマレーザーとしては、フッ化アルゴンレーザー、フッ化クリプトンレーザー等が挙げられ、また、誘電体パリア放電エキシマランプとしては、キセノンエキシマランプ、塩化クリプトンエキシマランプ等が挙げられる。また、本製造方法では、オゾンガス雰囲気下で紫外線を照射することもできる。

【0051】本製造方法では、有機化合物にオゾン処理を行う時期については、特に制限されるものではない。例えば、本発明の二次電池を円筒型や角型電池として製造する場合には、電極の形成工程として、有機化合物にバインダーおよび溶剤を混合して塗料を作製する工程や、かかる塗料を集電体に塗布して集電体上に有機化合物層を形成する工程等が含まれるが、この場合、オゾン処理による有機化合物の活物質化工程は、上記塗料を作製する工程の前に行ってもよく、また、上記有機化合物層を形成する工程の後に行ってもよい。また、本発明ではオゾン処理を行う温度、時間、オゾン濃度等は特に限定されず、処理の効果を見ながら適宜選択される。

【0052】また、本発明では、オゾン処理によって生成したラジカル化合物は、充電または放電を伴ったエージング操作を行うことによって安定化される。したがって、エージング操作を電池形成後の放電過程で行うか、または充電過程で行うかは、ラジカル化合物とリチウム等のカチオンとの反応（塩化）が電池の充放電のいずれの過程で行われるかによって決定することができる。なお、このようなエージング操作では、オゾン処理によって生成したラジカル化合物が、リチウム等のカチオンと反応することによって、固体内部に拡散していく機構を考えられている。また、本発明におけるエージング操作の条件は特に限定されないが、その効果が有効に發揮される点から室温以上で行なうことが好ましく、 40°C 以上の加熱状態で行なうことがより好ましい。

【0053】

【実施例】以下、本発明の詳細について実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(実施例1)

(1) リチウムイオン二次電池の作製

ポリフェニレンサルファイト粉末（粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ ）をガラス板上に均一に広げ、ガラス製容器内で5体積%のオゾンを含む空気で6時間保持して処理を行った。この粉末を一部取り出してESRスペクトルを測定したところ、そのスピノン濃度はオゾン処理前の 10^{17}スピノン/g 以下から $2 \times 10^{20}\text{スピノン/g}$ に増大していた。このことから、ポリフェニレンサルファイト微粒子中にラジカルが発生していることが確認された。

【0054】次に、オゾン処理したポリフェニレンサルファイド粉末1gを50gのN-メチルピロリドンに分散させて、これに補助導電材としてグラファイト粉末60mgをさらに添加して全体が均一になるまで混合したところ、黒色のスラリーが得られた。このスラリー2gをリード線を備えたアルミニウム箔（面積：1.5cm×1.5cm、厚さ：100μm）の表面に滴下し、ワイヤーバーで全体が均一な厚さとなるように展開した後、120℃で6時間減圧乾燥させたところ、溶剤が蒸発してアルミニウム箔上にオゾン処理したポリフェニレンサルファイド微粒子を含む電極層が形成された。

【0055】次に、電解質塩として1mol/lのLiPF₆を含んだエチレンカーボネート／プロピレンカーボネート混合溶液（混合比1:1）1,400mgにフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体600mgを添加し、テトラヒドロフラン11.3gをさらに加えて室温で攪拌した。フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体を溶解させた後、段差をつけたガラス板上に電解質溶液を塗布し、室温で一時間放置してテトラヒドロフランを自然乾燥させ、厚さ1mmのキャストフィルムを得た。このゲル電解質フィルムを2.0cm×2.0cmに切り出し、先に作製したオゾン処理したポリフェニレンサルファイド微粒子を含む電極層に積層し、さらに、リード線を備えたりチウム張り合わせ銅箔（リチウム膜厚30μm、銅箔の膜厚20μm）を重ね合わせた。その後、全体を厚さ5mmのボリテトラフルオロエチレン製シートで挟み、圧力を加えてリチウムイオン二次電池を作製した。

【0056】（2）リチウムイオン二次電池の評価
以上のように作製したリチウムイオン二次電池を充放電試験機に接続したところ、開放電圧が1.8Vであり、直ちに0.01mAの定電流で1.0Vまでの放電を行った。続いて、この電池を45℃で6時間エージング処理し、次いで、オゾン処理したポリフェニレンサルファイド微粒子を含む電極層を正極、リチウム張り合わせ銅箔を負極として、0.01mAの定電流で充放電試験を行った。その結果、1.8V付近に電圧平坦部が認められ、電池として動作していることが確認された。さらに、この電池を繰り返し充放電したところ、10サイクル以上にわたって充放電が可能であり、二次電池として動作することが確認された。

【0057】（実施例2）

（1）リチウムイオン二次電池の作製

実施例1のポリフェニレンサルファイドを用いて、その粉末1gをそのまま50gのN-メチルピロリドンに分散させて、これに補助導電材としてグラファイト粉末60mgをさらに添加して全体が均一になるまで混合したところ、黒色のスラリーが得られた。このスラリー2gを実施例1で使用したアルミニウム箔の表面に滴下し、実施例1と同様の方法で展開して減圧乾燥したところ、

16
アルミニウム箔上にポリフェニレンサルファイド微粒子を含む電極層が形成された。

【0058】次に、得られた電極層を低圧水銀ランプ（セン特殊光源（株）製、SUV110D）を備えた紫外線照射装置を用いて空气中で紫外線照射処理を行った。なお、試料と光源との距離は5cmとし、30℃で2時間処理を行った。紫外線処理後の試料の外観は、紫外線照射前と比較して特に変化は見られなかつたが、処理後の試料の一部を取り出してESRスペクトルを測定すると、そのスピノ濃度は10²スピノ/g以上であり、ポリフェニレンサルファイド微粒子中にラジカルが発生していることが確認された。

【0059】この電極層に実施例1で使用したゲル電解質層を積層し、実施例1と同様の方法でリード線を備えたりチウム張り合わせ銅箔を重ね合わせ、ボリテトラフルオロエチレン製シートで挟み、圧力を加えてリチウムイオン二次電池を作製した。

【0060】（2）リチウムイオン二次電池の評価
以上のように作製したリチウムイオン二次電池を充放電

20 試験機に接続したところ、開放電圧が1.8Vであり、直ちに0.01mAの定電流で1.0Vまでの放電を行った。続いて、この電池を45℃でエージング処理し、次いで、紫外線処理したポリフェニレンサルファイドを含む電極層を正極、リチウム張り合わせ銅箔を負極として、0.01mAの定電流で充放電試験を行った。その結果、1.8V付近に電圧平坦部が認められ、電池として動作していることが確認された。さらに、この電池を繰り返し充放電したところ、10サイクル以上にわたって充放電が可能であり、二次電池として動作することが確認された。

【0061】（実施例3）

（1）リチウムイオン二次電池の作製

実施例1のポリフェニレンサルファイドを用いて、実施例2と同様の方法で黒色のスラリーとし、展開、乾燥してアルミニウム箔上にポリフェニレンサルファイド微粒子を含む電極層を形成した。

【0062】次に、得られた電極層をキセノンエキシマUVランプ（ウシオ電機（株）製）を用いて、エキシマUV照射処理を行った。なお、試料と光源との距離は5cmとし、30℃で10分間処理を行った。エキシマUV照射後の試料の外観は、照射前と比較して特に変化は見られなかつたが、処理後の試料の一部を取り出してESRスペクトルを測定すると、そのスピノ濃度は10²スピノ/g以上であり、ポリフェニレンサルファイド微粒子中にラジカルが発生していることが確認された。

【0063】この電極層に実施例1で使用したゲル電解質層を積層し、実施例1と同様の方法でリード線を備えたりチウム張り合わせ銅箔を重ね合わせ、ボリテトラフルオロエチレン製シートで挟み、圧力を加えてリチウム

イオン二次電池を作製した。

【0064】(2) リチウムイオン二次電池の評価
以上のように作製したリチウムイオン二次電池を充放電試験機に接続したところ、開放電圧が1.8Vであり、直ちに0.01mAの定電流で1.0Vまでの放電を行った。続いて、この電池を45℃でエージング処理し、次いで、エキシマUV照射処理したポリフェニレンサルファイドを含む電極層を正極、リチウム張り合わせ銅箔を負極として、0.01mAの定電流で充放電試験を行った。その結果、1.8V付近に電圧平坦部が認められ、電池として動作していることが確認された。さらに、この電池を繰り返し充放電したところ、10サイクル以上にわたって充放電が可能であり、二次電池として動作することが確認された。

【0065】(比較例1) 実施例1のポリフェニレンサルファイドを用いて、実施例2と同様の方法で黒色のスラリーとし、展開、乾燥してアルミニウム箔上にポリフェニレンサルファイド微粒子を含む電極層を形成した。次に、得られた電極層にそのまま実施例1で使用したゲル電解質層を積層し、実施例1と同様の方法でリード線を備えたリチウム張り合わせ銅箔を重ね合わせ、ボリテトラフルオロエチレン製シートで挟み、圧力を加えてリチウムイオン二次電池を作製した。以上のように作製したりチウムイオン二次電池を充放電試験機に接続したところ、開放電圧は認められなく、また充放電も行えず、電池としての動作が確認されなかった。

【0066】(実施例4)

(1) リチウムイオン二次電池の作製

実施例1のポリフェニレンサルファイド粉末に代えてボリパラビニルフェノール粉末を使用する以外は、実施例1と同様の方法でオゾン処理を行った。この粉末を一部取り出してESRスペクトルを測定したところ、スピントラップ濃度は処理前の 10^{17} スピントラップ/g以下から 10^{20} スピントラップ/gに増大していた。このことから、ボリパラビニルフェノール微粒子中にラジカルが発生していることが確認された。

【0067】次に、オゾン処理したボリパラビニルフェノール粉末1gを50gのテトラヒドロフランに分散させて、これに補助導電材としてグラファイト粉末60mgをさらに添加して全体が均一になるまで混合したところ、黒色のスラリーが得られた。このスラリーを実施例1と同様の方法で展開、乾燥し、アルミニウム箔上にオゾン処理したボリパラビニルフェノール粉末含む電極層を形成した。

【0068】次に、この電極層に実施例1で使用したゲル電解質層を積層し、実施例1と同様の方法でリード線を備えたリチウム張り合わせ銅箔を重ね合わせ、ボリテトラフルオロエチレン製シートで挟み、圧力を加えてリチウムイオンイオン二次電池を作製した。

【0069】(2) リチウムイオン二次電池の評価

以上のように作製したりチウムイオン二次電池を充放電試験機に接続したところ、開放電圧が1.5Vであり、直ちに0.01mAの定電流で1.0Vまでの放電を行った。続いて、この電池を45℃でエージング処理し、次いで、オゾン処理したボリパラビニルフェノールを含む電極層を正極、リチウム張り合わせ銅箔を負極として、0.01mAの定電流で充放電試験を行った。その結果、1.8V付近に電圧平坦部が認められ、電池として動作していることが確認された。さらに、この電池を繰り返し充放電したところ、10サイクル以上にわたって充放電が可能であり、二次電池として動作することが確認された。

【0070】(実施例5)

(1) リチウムイオン二次電池の作製

実施例1のポリフェニレンサルファイド粉末に代えてボリフッ化ビニリデン粉末(エルファトケム(株)製、Kynar301F)を使用する以外は、実施例1と同様の方法でオゾン処理を行った。この粉末を一部取り出してESRスペクトルを測定したところ、そのスピントラップ濃度は、オゾン処理前の 10^{17} スピントラップ/g以下から 10^{20} スピントラップ/gに増大していた。このことから、ボリフッ化ビニリデン微粒子中にラジカルが発生していることが確認された。

【0071】次に、オゾン処理したボリフッ化ビニリデン粉末1gを50gのN-メチルピロリドンに分散させて、これに補助導電材としてグラファイト粉末60mgをさらに添加して全体が均一になるまで混合したところ、黒色のスラリーが得られた。このスラリーを実施例1と同様の方法で展開、乾燥し、アルミニウム箔上にオゾン処理したボリフッ化ビニリデン粉末を含む電極層を形成した。

【0072】次に、この電極層に実施例1で使用したゲル電解質層を積層し、実施例1と同様の方法でリード線を備えたリチウム張り合わせ銅箔を重ね合わせ、ボリテトラフルオロエチレン製シートで挟み、圧力を加えてリチウムイオン二次電池を作製した。

【0073】(2) リチウムイオン二次電池の評価

以上のように作製した電池を充放電試験機に接続したところ、開放電圧が1.6Vであり、直ちに0.01mAの定電流で1.0Vまでの放電を行った。続いて、この電池を45℃でエージング処理し、次いで、ボリフッ化ビニリデンのオゾン処理物を含む電極層を正極、リチウム張り合わせ銅箔を負極として、0.01mAの定電流で充放電試験を行った。その結果、1.8V付近に電圧平坦部が認められ、電池として動作していることが確認された。さらに、この電池を繰り返し充放電したところ、10サイクル以上にわたって充放電が可能であり、二次電池として動作することが確認された。

【0074】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の二次電池

は活性物質の酸化還元反応を充放電過程に利用する二次電池において、正極および負極あるいはいずれか一方の電極の活性物質として、オゾン処理した有機化合物を含有するため、エネルギー密度が大きく安定性、安全性に優れた二次電池を容易に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の二次電池の一実施形態を示す正面断面図である。

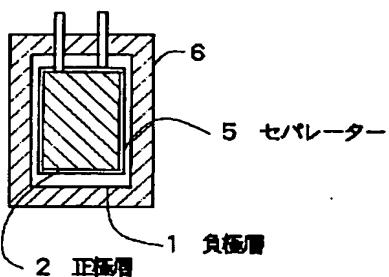
【図2】本発明の二次電池の一実施形態を示す中央縦断

面図である。

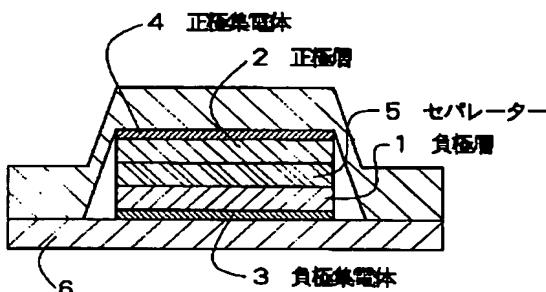
【符号の説明】

- 1 負極層
- 2 正極層
- 3 負極集電体
- 4 正極集電体
- 5 電解質を含むセパレーター
- 6 封止材

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷ 識別記号

C08G 75/02
H01M 4/02
4/04
4/62
10/40

F I

C08G 75/02
H01M 4/02
4/04
4/62
10/40

テーマコード (参考)

B
A
Z
Z

(72) 発明者 森岡 由紀子

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

F ターム(参考) 4J030 BA03 BA48 BD01 BD02 BF13

BG04 BG18

(72) 発明者 坂内 裕

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

4J100 AB07P AL08P AT05P BA03P

BA27P BA28P BC43P BC65P

(72) 発明者 岩佐 繁之

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

BC73P CA01 HA00 HA01

HB08 JA43

5H029 AJ03 AJ05 AK03 AK16 AL07

AL16 AM03 AM04 AM05 AM07

AM16 BJ03 BJ04 BJ16 CJ14

EJ12 HJ00 HJ02

5H050 AA07 AA08 AA19 BA17 BA18

CA08 CA20 CB08 CB20 DA11

EA10 EA24 EA28 GA15 HA00

HA02